

1024132

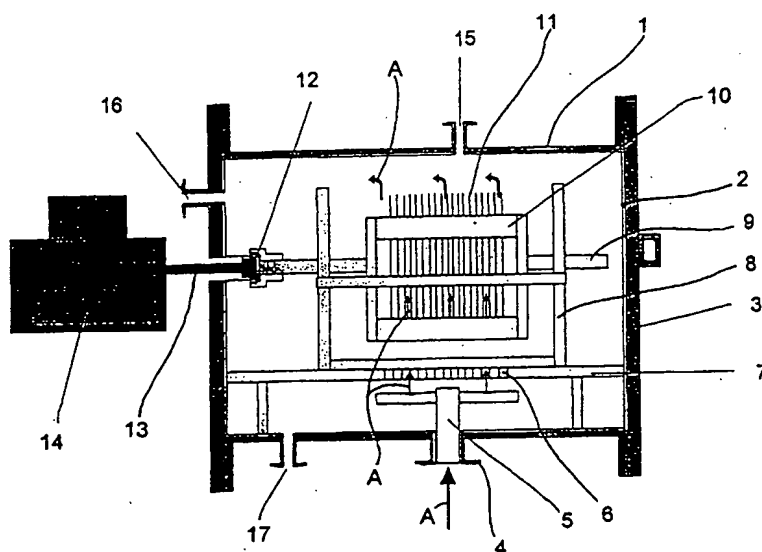
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : H01L 21/306, 21/00, B08B 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/33208</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Juli 1998 (30.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00261 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Januar 1998 (19.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 01 971.4 22. Januar 1997 (22.01.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN- HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leon- rodstrasse 54, D-80636 München (DE). INVENT GMBH [DE/DE]; Marloffsteiner Strasse 1, D-91080 Uttenreuth (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GENENGER, Bernd [DE/DE]; Neuenkirchenerstrasse 5, D-91077 Hetzles (DE). MESSMANN, Klaus [DE/DE]; Oberfeldweg 7, D-93049 Regensburg (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CLEANING SUBSTRATE SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR REINIGUNG VON SUBSTRATOBERFLÄCHEN



## (57) Abstract

The invention relates to a method for cleaning substrate surfaces in which the substrate (11) is brought into contact with ozone in an aqueous solution. In order to guarantee rapid and quantitative cleaning of organic substances sticking to the substrate surface, the invention proposes extensively saturating the solution with ozone under overpressure and bringing the solution, which is under overpressure, into contact with the substrate (11).

BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Substratoberflächen, bei dem das Substrat (11) mit Ozon in wässriger Lösung in Kontakt gebracht wird. Um eine schnelle und quantitative Reinigung von an der Substratoberfläche anhaftenden organischen Substanzen zu gewährleisten, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, die Lösung unter einem Überdruck mit Ozon weitgehend zu sättigen, und die unter dem Überdruck stehende Lösung mit dem Substrat (11) in Kontakt zu bringen.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5 Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Substratoberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reinigung von Substratoberflächen nach dem Oberbegriff der Patentansprüche 1 und 11.

- 10 Ein solches Verfahren ist aus der US 5,464,480 sowie der US 5,378,317 bekannt. Danach werden eine auf die Oberfläche eines Substrats, bsp. eines Silizium-Wafers, aufgebrachte organische Fotolackschicht sowie andere organische Verunreinigungen durch Inkontaktbringen mit Ozon in wäßriger Lösung oxidiert und entfernt.

- Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, daß sie zeitaufwendig sind. Um dem entgegenzuwirken, wird nach der US 5,464,480 die Substratoberfläche mit Ozon in wäßriger Lösung in Kontakt gebracht, wobei die Lösung auf eine Temperatur von
- 20 1 - 15°C gekühlt wird. Dadurch wird die Löslichkeit des Ozons im Lösungsmittel erhöht, was wiederum eine Erhöhung der Reinigungsgeschwindigkeit bewirken soll. Dem wirkt aber die Temperaturerniedrigung der Lösung entgegen, die eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion bewirkt, so daß insgesamt keine bemerkenswerte Erhöhung der
- 25 Reinigungsgeschwindigkeit erzielt wird. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die an der Substratoberfläche anhaftenden organischen Substanzen mitunter nicht quantitativ entfernt werden. Das führt zu unerwünschten Fehlern bei der Herstellung von Strukturen auf der Substratoberfläche.
- 30

Nach der US 5,378,317 wird die Substratoberfläche vor dem Inkontaktbringen mit der ozonhaltigen Lösung mit gasförmigem Ozon umspült. Das bewirkt eine gewisse Beschleunigung des

- 5 Reinigungsvorgangs. Gleichwohl gewährleistet auch dieses Verfahren nicht immer eine quantitative Entfernung organischer Substanzen von der Substratoberfläche.

Die US 5,464,480 sowie die US 5,318,317 offenbaren darüber  
10 hinaus Vorrichtungen zur Durchführung der vorerwähnten Verfahren.

Eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Patentanspruch 11 ist aus JP 4-177726 A2 bekannt. Desweiteren  
15 ist aus der US-Patentschrift 5,337,446 eine Reinigungsvorrichtung bekannt, bei der Ultraschallenergie angewendet wird. Die Vorrichtung umfaßt ein Druckgefäß, bei dem eine Reinigungsflüssigkeit unter Überdruck mit dem Substrat in Kontakt gebracht wird.

20 Darüber hinaus ist aus JP 6-292822 A2 ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Lösung mit hohem Ozongehalt bekannt. Ebenso offenbart JP 1-207190 A2 eine Vorrichtung zum Lösen von Ozon in Wasser.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und  
25 eine geeignete Vorrichtung vorzuschlagen, mit dem/der die Nachteile des Stands der Technik beseitigt werden. Insbesondere soll ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Reinigung von Substratoberflächen bereitgestellt werden, das/die eine schnelle und quantitative Entfernung, insbesondere organischer Substanzen, von der Substratoberfläche ermöglicht bzw.  
30 ermöglichen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 11 gelöst. Zweckmäßige Weiterbildungen ergeben sich aus den Merkmalen der Patentansprüche 2 bis 10 sowie 12 bis 23.

35 Nach Maßgabe der Erfindung ist verfahrensseitig vorgesehen, daß

- 5 a) die Lösung unter einem Überdruck mit Ozon weitgehend gesättigt und
- b) die unter dem Überdruck stehende Lösung mit dem Substrat in Kontakt gebracht wird.

Unter überdruck wird der den Luftdruck übersteigende Druck  
10 verstanden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dadurch überraschenderweise wesentlich erhöht. Gleichzeitig erfolgt zuverlässig eine quantitative Entfernung organischer Substanzen von der Substratoberfläche.

15 Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß der Überdruck zwischen  $10^4$  und  $9 \cdot 10^5$  Pa (0,1 und 9 bar) beträgt. Besonders bevorzugt wird ein Überdruck von  $4 \cdot 10^5$  Pa (4 bar). In diesem Fall wird eine ausreichend verbesserte Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, wobei zum Bau einer zur Durchführung des Ver-  
20 fahrens geeigneten Vorrichtung auf handelsübliche Komponenten zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der unter Überdruck stehenden Lösung wird gasförmiges Ozon vorteilhafterweise auf den Überdruck verdichtet und in ein Lösungsmittel eingebracht. Als Lösungsmittel dient üblicherweise destil-  
25 liertes Wasser. Zur Verdichtung des Ozons kann ein Membranverdichter und zur Einbringung des Ozon in das Lösungsmittel ein Blasensäulenreaktor verwendet werden.

Nach einer Weiterbildung wird die Lösung auf einer konstanten Arbeitstemperatur im Bereich von 5 - 25°C gehalten. Das er-  
30 möglicht eine besonders gute Reproduzierbarkeit des Reinigungseffekts. Insbesondere zur Erzielung einer quantitativen Entfernung oxidierten organischer Substanzen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Lösung in einer turbulenten oder laminaren Strömung mit der Substratoberfläche in Kontakt zu  
35 bringen.

- 5 Um auch eine Entfernung unerwünschter metallischer Verunreinigungen von der Substratoberfläche zu ermöglichen, kann das Lösungsmittel und/oder die Lösung mit Fluorwasserstoff versetzt werden.

- 10 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, das Substrat vor dem Inkontaktbringen mit der Lösung mit gasförmigem Ozon zu umspülen. Das erhöht nochmals die Reinigungsgeschwindigkeit.

- 15 Um eine Umweltbelastung durch freiwerdendes Ozon zu ausschließen, kann nach einer weiteren Ausgestaltung nach dem Inkontaktbringen der Lösung mit dem Substrat das Ozon aus der Lösung entfernt und durch Wärmezufuhr in Sauerstoff umgewandelt werden.

- 20 Nach der vorrichtungsseitigen Lösung ist eine mit der im Druckbehälter aufgenommenen Lösung in Wirkverbindung bringbare Einrichtung zur Erzeugung des Überdrucks, eine mit einem Lösungsmittel in Verbindung bringbare Einrichtung zur Erzeugung des Ozons, sowie eine mit der Einrichtung zur Erzeugung des Ozons in Verbindung bringbare Einrichtung zum Einbringen des Ozons in das Lösungsmittel vorgesehen.

- 25 Vorteilhafterweise ist der Druckbehälter für einen Betrieb bei einem Überdruck von mindestens  $10^4$  Pa, vorzugsweise von  $4 \cdot 10^5$  Pa ausgelegt. Die Einrichtung zur Erzeugung des Überdrucks kann einen Membranverdichter zur Verdichtung des gasförmigen Ozons aufweisen. Ferner ist die Einrichtung zum Einbringen des Ozons in das Lösungsmittel vorzugsweise ein Blasensäulenreaktor. Als Lösungsmittel wird vorteilhafterweise mehrfach destilliertes Wasser verwendet. Zur Herstellung des Ozons in wässriger Lösung ist zweckmäßigerweise ein mit der Einrichtung zur Erzeugung von Ozon in Verbindung bringbarer
- 35 Blasensäulenreaktor vorgesehen.

Die Vorrichtung kann ferner ein Mittel zur Einstellung einer konstanten Arbeitstemperatur der Lösung im Bereich von 5 - 25°C aufweisen. Nach einem weiteren Ausgestaltungsmerkmal handelt es sich dabei um einen regelbaren Wärmetauscher, der  
5 die durch den Druckbehälter zirkulierende Lösung auf einer vorgegebenen Temperatur hält.

Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, ein Mittel zur Erzeugung turbulenter Strömungen der Lösung an der Substrat-  
10 oberfläche vorzusehen. Dabei kann es sich um eine geeignete Pumpe handeln, welche zur Zirkulation der Lösung durch den Druckbehälter in eine damit verbundene Ringleitung eingeschaltet ist. Auch Ultraschall kann zur Unterstützung der Entfernung von oxidierte organischer Substanz von der  
15 Substratoberfläche verwendet werden.

Die Oxidation der an der Substratoberfläche anhaftenden organischen Substanz kann ferner durch eine Spülung des Druckbehälters mit Ozon unterstützt werden. Das Spülen des Druckbe-  
20 hälters mit gasförmigem Ozon ist vorrichtungsseitig nur dann möglich, wenn der Druckbehälter nicht mit Lösung geflutet ist.

Stromabwärts des Druckbehälters kann eine Einrichtung zur Abscheidung von Ozon aus der Lösung vorgesehen sein, die eine  
25 Heizeinrichtung zur Umwandlung von Ozon in Sauerstoff aufweist. So wird vermieden, daß Ozon an die Umgebung abgegeben wird.

30 Der Druckbehälter ist vorzugsweise aus Edelstahl hergestellt, wobei die Innenseite des Druckbehälters mit Polytetrafluorethylen beschichtet ist. Auch die den Druckbehälter, die Einrichtungen, das Mittel sowie den Blasensäulenreaktor verbin-

denden Rohrleitungen sind zweckmäßigerweise aus Edelstahl hergestellt, wobei deren Innenwände ebenfalls mit Polytetrafluorethylen beschichtet sind.

- 5 Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Druckbehälters und

10

Fig. 2 einen schematischen hydraulischen Schaltplan unter Verwendung des in Fig. 1 gezeigten Druckbehälters.

In Fig. 1 ist der Aufbau eines Druckbehälters schematisch im Querschnitt dargestellt. Der im Querschnitt gezeigte aus Edelstahl, wie V2A- oder V4A-Stahl, hergestellte Druckbehälter 1 ist an seiner Innenwand mit einer Polytetrafluorethylenschicht 2 versehen. Der Druckbehälter 1 ist mit einem abnehmbaren Deckel 3 gasdicht verschlossen. Am Boden des Druckbehälters 1 ist eine Öffnung mit einem ersten Rohrstutzen 4 mit einem Flansch zum Anschluß einer zuführenden Rohrleitung (hier nicht dargestellt) vorgesehen. Vom Inneren des Druckbehälters 1 her ist eine Tauchrohranordnung 5 in den ersten Rohrstutzen 4 eingesteckt. Oberhalb der Tauchrohranordnung 5 befindet sich ein mit Durchbrüchen 6 versehener Verteilerboden 7, auf dem eine Halterung 8 abgestützt ist. In der Halterung 8 ist eine um eine Achse 9 drehbare Aufnahme 10 für ein herausnehmbares Magazin (hier nicht gezeigt) zur Aufnahme von Halbleiter-Wafern 11, insbesondere Silizium-Wafern, gehalten.

30

Die Achse 9 kann antriebsmäßig mittels einer Magnetkupplung 12 an eine außerhalb des Druckbehälters 1 vorgesehene Welle 13 angekuppelt werden. Die Welle 13 wird von einem Motor 14 angetrieben.

35



An der Oberseite des Druckbehälters 1 ist eine zweite Öffnung mit einem zweiten Rohrstutzen 15 mit einem Flansch zum Anschluß einer Überdruckarmatur (hier nicht gezeigt) vorgesehen. Mit 16 ist ein dritter Rohrstutzen zum Anschluß einer Überlaufleitung und mit 17 ein vierter Rohrstutzen zum Anschluß einer Ablaufleitung bezeichnet. Der Weg der zugeführten Medien, wie gasförmiges Ozon oder Ozon in wässriger Lösung, ist durch die Pfeile A kenntlich gemacht.

10

Fig. 2 zeigt einen hydraulischen Schaltplan einer erfindungsgemäßen Vorrichtung. Ein Ozongenerator 18 ist mittels eines ersten 3-Wege-Sperrventils 19 wahlweise mit einer in einen Blasensäulenreaktor 21 mündenden ersten Zuführleitung 20 oder direkt mit dem Druckbehälter 1 verbindbar. In den zum Druckbehälter 1 führenden Leitungsast 22 mündet eine absperrbare, gasförmigen Stickstoff führende Stickstoffleitung 23. Eine zweite Zuführleitung 24 verbindet den Blasensäulenreaktor 21 mit einem Vorrat 25 an Reinstwasser, welches als Lösungsmittel dient. Der Blasensäulenreaktor 21 ist über ein in eine Speiseleitung 26 eingeschaltetes zweites 3-Wege-Sperrventil 27 wahlweise mit dem Druckbehälter 1 oder einer Abflußleitung 28 verbindbar. Eine mit dem Druckbehälter 1 verbundene Rücklaufleitung 29, in welche ein Wärmetauscher 30 und ein Filter 31 nacheinander eingeschaltet sind, mündet in die Speiseleitung 26. Von der Rücklaufleitung 29 zweigt eine absperrbare Abführleitung 32 ab, die mit einem Gasabscheider 33 verbunden ist. Eine Gasabführleitung 34, die mit dem Blasensäulenreaktor 21 verbunden ist, führt zu einem (hier nicht dargestellten) Ozonvernichter.

30

Die Funktion der Vorrichtung ist folgende:

Im Ozongenerator 18 wird eingeleiteter Sauerstoff in Ozon umgewandelt. Das gasförmige Ozon wird in einem ersten Reini-

35

5    gungsschritt direkt via den Leitungsast 22 in den Druckbehälter 1 eingeleitet. Das Ozon umspült dort die darin befindlichen Halbleiter-Wafer. Organische Substanzen, wie ein Foto-  
lack, werden durch das Umspülen mit dem gasförmigen Ozon  
weitgehend oxidiert und z.T. entfernt.

10    In einem zweiten Reinigungsschritt wird die Zufuhr gasförmigen Ozons zum Druckbehälter 1 durch Betätigung des ersten 3-  
Wege-Sperrventils 19 unterbrochen. Im Blasensäulenreaktor 21  
wird über die erste Zuführleitung 20 zugeführtes gasförmiges  
Ozon mit über die zweite Zuführleitung 24 zugeführtem Reinst-  
wasser zur Herstellung der Lösung in Kontakt gebracht. Dabei  
herrscht vorzugsweise ein Absolutdruck von etwa  $5 \cdot 10^5$  (5 bar).  
Der Druckbehälter 1 wird über die Speiseleitung 26 mit der  
15    Lösung geflutet und ebenfalls mit einem Absolutdruck von  $5 \cdot 10^5$   
(5 bar) beaufschlagt. Danach wird die Lösung über die Rück-  
laufleitung 29 durch den Druckbehälter 1 zirkuliert, wobei  
die Halbleiter-Wafer turbulent umspült werden. Dadurch werden  
sämtliche organischen Substanzen oxidiert und von der Ober-  
20    fläche der Halbleiter-Wafer entfernt. Die Verunreinigungen  
werden der Lösung mittels des Filter 31 entzogen. - Der Lö-  
sung kann zur Entfernung beispielsweise metallischer Verun-  
reinigungen von der Oberfläche der Halbleiter-Wafer zusätz-  
lich Schwefelsäure und/oder Fluorwasserstoff zugesetzt wer-  
25    den. Auch ein Zusatz von Wasserstoffperoxid ist denkbar.

Nach der Durchführung des zweiten Reinigungsschritts wird die  
Lösung über die Abführleitung 32 in den Gasabscheider 32 ab-  
geleitet. Das dort abgeschiedene Ozon gelangt über die Gasab-  
30    führleitung 34 in einen (hier nicht dargestellten) Ozonver-  
nichter. Der wässrige Rückstand wird über die Abflußleitung  
28, ggf. nach einer Neutralisation, an die Kanalisation ent-  
sorgt.

Zur Trocknung der gereinigten Halbleiter-Wafer wird nun der Druckbehälter 1 mit Stickstoff gespült.

- 5 Die Halbleiter-Wafer werden während der Reinigungs- und Trocknungsschritte rotiert, um einen gleichmäßigen Kontakt mit den den Druckbehälter 1 durchströmenden Medien zu gewährleisten.

## Bezugszeichenliste

1	Druckbehälter
2	Polytetrafluorethylenschicht
3	Deckel
4	erster Rohrstutzen
5	Tauchrohranordnung
6	Durchbruch
7	Verteilerboden
8	Halterung
9	Achse
10	Aufnahme
11	Substrat
12	Magnetkupplung
13	Welle
14	Motor
15	zweiter Rohrstutzen
16	dritter Rohrstutzen
17	vierter Rohrstutzen
18	Ozongenerator
19	erstes 3-Wege-Sperrventil
20	erste Zuführleitung
21	Blasensäulenreaktor
22	Leitungsast
23	Stickstoffleitung
24	zweite Zuführleitung
25	Vorrat
26	Speiseleitung
27	zweites 3-Wege-Sperrventil
28	Abflußleitung
29	Rücklaufleitung
30	Wärmetauscher
31	Filter
32	Abführleitung
33	Gasabscheider
34	Gasabführleitung

10

15

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Substratoberflächen, bei dem das Substrat (11) mit Ozon in wäßriger Lösung in Kontakt gebracht wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

- 20 a) die Lösung unter einem Überdruck mit Ozon weitgehend gesättigt und
- b) die unter dem Überdruck stehende Lösung mit dem Substrat (11) in Kontakt gebracht wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Überdruck mindestens  $10^4$  Pa (0,1 bar) vorzugsweise höchstens  $4 \cdot 10^5$  Pa (bar), beträgt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei zur Herstellung der unter Überdruck stehen-den Lösung gasförmiges Ozon auf den Überdruck verdichtet und in ein Lösungsmittel eingebracht wird.

- 5    4.    Verfahren nach Anspruch 3, wobei zur Verdichtung des Ozons ein Membranverdichter verwendet wird.
- 10    5.    Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei zur Einbringung des Ozons in das Lösungsmittel ein Blasensäulenreaktor (21) verwendet wird.
- 15    6.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lösung auf einer konstanten Arbeitstemperatur im Bereich von 5 bis 25°C gehalten wird.
7.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lösung in einer turbulenten oder laminaren Strömung mit der Substratoberfläche in Kontakt gebracht wird.
- 20    8.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel und/ oder die Lösung mit Fluorwasserstoff versetzt wird/werden.
- 25    9.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat (11) vor dem Inkontaktbringen mit der Lösung mit gasförmigem Ozon umspült wird.
- 30    10.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei nach dem Inkontaktbringen der Lösung mit dem Substrat (11) das Ozon aus der Lösung entfernt und durch Wärmezufuhr in Sauerstoff umgewandelt wird.

5

11. Vorrichtung zur Reinigung von Substratoberflächen, wobei ein verschließbarer Behälter zum Inkontaktbringen des Substrats mit Ozon in wäßriger Lösung vorgesehen ist, welcher ein Druckbehälter (1) ist, in dem die Lösung unter einem Überdruck mit dem Substrat (11) in Kontakt bringbar ist,

10

gekennzeichnet durch

eine mit der im Druckbehälter (1) aufgenommenen Lösung in Wirkverbindung bringbare Einrichtung zur Erzeugung des Überdrucks, eine mit einem Lösungsmittel in Verbindung bringbare Einrichtung (18) zur Erzeugung von Ozon, sowie eine mit der Einrichtung zur Erzeugung des Ozons in Verbindung bringbare Einrichtung (21) zum Einbringen des Ozons in das Lösungsmittel.

15

20

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei der Druckbehälter (1) für einen Betrieb bei einem Überdruck von mindestens  $10^4$  Pa (0,1 bar), vorzugsweise von  $4 \cdot 10^5$  Pa (4 bar), ausgelegt ist.

- 25 13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Einrichtung zur Erzeugung des Überdrucks einen Membranverdichter zur Verdichtung gasförmigen Ozons aufweist.

- 30 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei die Einrichtung zum Einbringen des Ozons in das Lösungsmittel ein Blasensäulenreaktor ist.

- 5 15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei ein Mittel (30) zur Einstellung einer konstanten Arbeitstemperatur der Lösung im Bereich von 5 bis 25°C vorgesehen ist.
- 10 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, wobei ein Mittel zur Erzeugung einer turbulenten Strömung der Lösung an der Substratoberfläche vorgesehen ist.
- 15 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, wobei stromabwärts des Druckbehälters (1) eine Einrichtung (33) zur Abscheidung von Ozon aus der Lösung vorgesehen ist.
- 20 18. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei die Einrichtung (33) zur Abscheidung eine Heizeinrichtung zur Umwandlung von Ozon in Sauerstoff aufweist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 18, wobei der Druckbehälter (1) aus Edelstahl hergestellt ist.
- 25 20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 19, wobei die Innenseite des Druckbehälters (1) mit Polytetrafluorethylen (2) beschichtet ist.
- 30 21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 20, wobei der Druckbehälter (1), die Einrichtungen (18, 33), das Mittel (30) sowie der Blasensäulenreaktor (21) durch Rohrleitungen



- 5 verbunden sind, deren Innenwände mit Polytetrafluorethylen beschichtet sind.

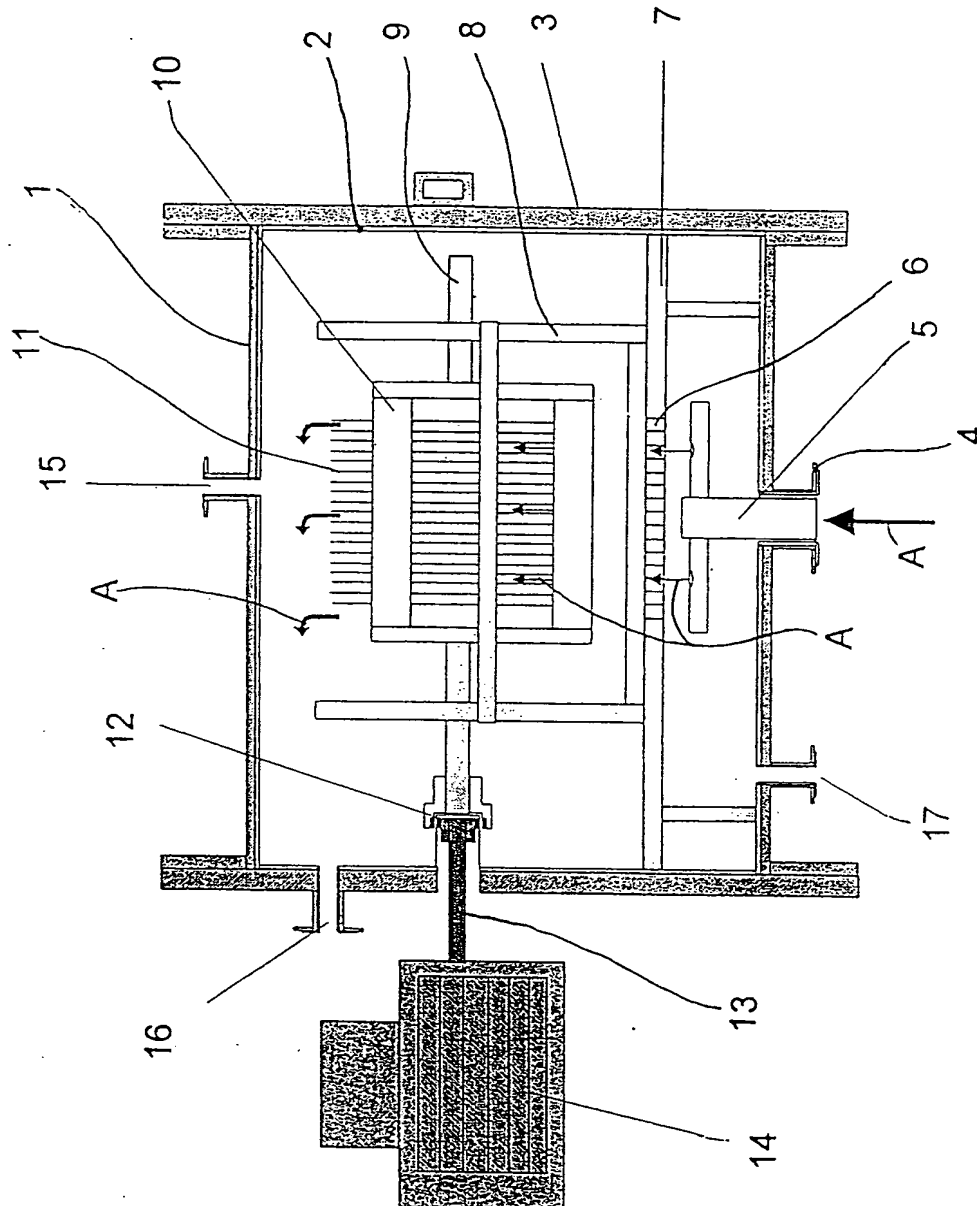


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY

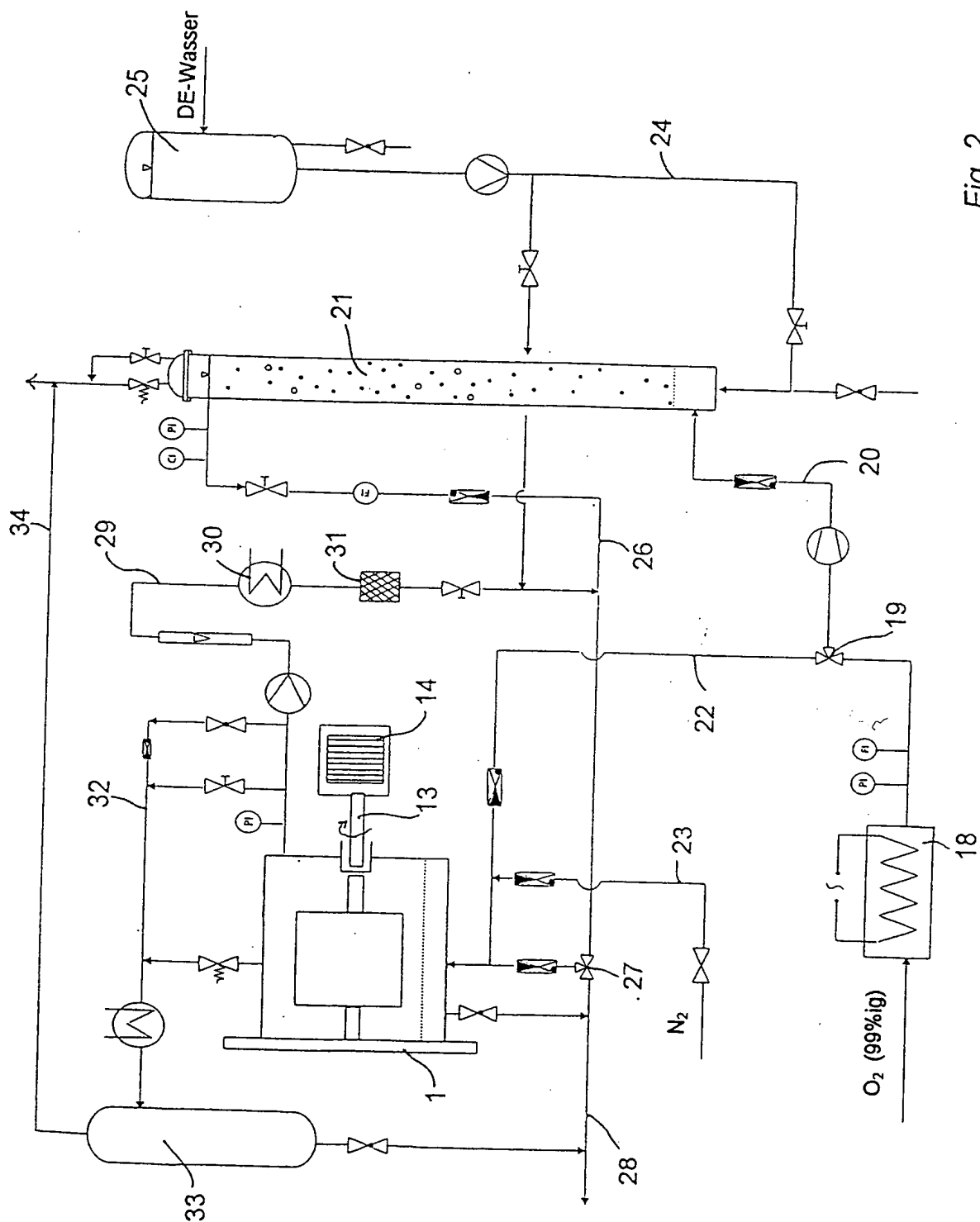


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter      nal Application No  
PCT/EP 98/00261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6    H01L21/306    H01L21/00    B08B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6    H01L    B08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 428 983 A (LIU ET AL) 29 May 1991 see page 5, line 13 - line 43	11, 12, 14-16
Y	---	1-3, 5-7
Y	EP 0 561 458 A (VAN STAVEREN) 22 September 1993 see column 1, line 1 - line 41	1-3, 5-7
A	US 5 378 317 A (KASHIWASE ET AL) 3 January 1995 cited in the application see column 5, line 60 - column 6, line 47 --- -/--	9, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 1998

Date of mailing of the international search report

27/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gori, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00261

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 92 (C-483), 25 March 1988 & JP 62 226801 A (SHIODA), 5 October 1987, see abstract ---	17
A	US 4 749 640 A (TREMONT ET AL) 7 June 1988  see abstract ---	10, 13, 17-21
A	US 5 567 244 A (LEE ET AL) 22 October 1996 see claim 1 -----	8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00261

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 428983 A	29-05-91	JP 3184337 A	12-08-91
EP 561458 A	22-09-93	NL 9200508 A	18-10-93
		AU 3532593 A	23-09-93
		CA 2091315 A,C	20-09-93
		DE 69311752 D	31-07-97
		DE 69311752 T	08-01-98
		ES 2105073 T	16-10-97
		HU 66489 A,B	28-11-94
		JP 6023379 A	01-02-94
		US 5336413 A	09-08-94
US 5378317 A	03-01-95	JP 4146616 A	20-05-92
		DE 69118164 D	25-04-96
		DE 69118164 T	24-10-96
		EP 0504431 A	23-09-92
		WO 9206489 A	16-04-92
US 4749640 A	07-06-88	AU 587341 B	10-08-89
		AU 7683387 A	10-03-88
		CA 1264870 A	23-01-90
		CN 1006506 B	17-01-90
		DK 423587 A	03-03-88
		EP 0259985 A	16-03-88
		FI 873795 A	03-03-88
		IN 171016 A	04-07-92
US 5567244 A	22-10-96	KR 9602763 B	26-02-96
		DE 4340589 A	30-06-94
		JP 7006993 A	10-01-95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00261

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01L21/306 H01L21/00 B08B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01L B08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 428 983 A (LIU ET AL) 29.Mai 1991	11,12, 14-16
Y	siehe Seite 5, Zeile 13 - Zeile 43	1-3,5-7
Y	EP 0 561 458 A (VAN STAVEREN) 22.September 1993	1-3,5-7
A	siehe Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 41	9,17
	US 5 378 317 A (KASHIWASE ET AL) 3.Januar 1995	
	in der Anmeldung erwähnt	
	siehe Spalte 5, Zeile 60 - Spalte 6, Zeile 47	
	---	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20.Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gori, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00261

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 92 (C-483), 25.März 1988 & JP 62 226801 A (SHIODA), 5.Oktober 1987, siehe Zusammenfassung ---	17
A	US 4 749 640 A (TREMONT ET AL) 7.Juni 1988  siehe Zusammenfassung ---	10,13, 17-21
A	US 5 567 244 A (LEE ET AL) 22.Oktober 1996 siehe Anspruch 1 -----	8



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00261

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 428983 A	29-05-91	JP 3184337 A	12-08-91
EP 561458 A	22-09-93	NL 9200508 A	18-10-93
		AU 3532593 A	23-09-93
		CA 2091315 A,C	20-09-93
		DE 69311752 D	31-07-97
		DE 69311752 T	08-01-98
		ES 2105073 T	16-10-97
		HU 66489 A,B	28-11-94
		JP 6023379 A	01-02-94
		US 5336413 A	09-08-94
US 5378317 A	03-01-95	JP 4146616 A	20-05-92
		DE 69118164 D	25-04-96
		DE 69118164 T	24-10-96
		EP 0504431 A	23-09-92
		WO 9206489 A	16-04-92
US 4749640 A	07-06-88	AU 587341 B	10-08-89
		AU 7683387 A	10-03-88
		CA 1264870 A	23-01-90
		CN 1006506 B	17-01-90
		DK 423587 A	03-03-88
		EP 0259985 A	16-03-88
		FI 873795 A	03-03-88
		IN 171016 A	04-07-92
US 5567244 A	22-10-96	KR 9602763 B	26-02-96
		DE 4340589 A	30-06-94
		JP 7006993 A	10-01-95

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**